

研究課題名「ゴム・カーボンナノチューブ複合フレキシブル熱電変換フィルムの創製」

九州大学大学院工学研究院  
准教授 藤ヶ谷 剛彦

## 1. はじめに

この熱電変換技術を支えるのが熱電変換材料である<sup>1</sup>。従来、熱電変換材料は、無機半導体材料 (ビスマス、テルリウム、アンチモンなど) に限られていたが、無機材料は一般に高価で、有害な元素を使うものが多く、加工に手間もかかる。そこで、無機材料の代わりに、安価かつフレキシブルで加工性に優れる有機材料が注目されている。ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールに代表される導電性高分子が材料の候補であるが<sup>2, 3</sup>、その中でも PEDOT:PSS は電気伝導率が優れているのに対して高分子ゆえに熱伝導率が低く、低密度で加工しやすいため、魅力的な熱電変換材料として注目を浴びている。最近では PEDOT:PSS に dimethyl sulfoxide (DMSO)<sup>4</sup> や ethylene glycol (EG)<sup>5</sup> を加えることで電気伝導率が飛躍的に向上し、 $ZT$  の向上につながることを報告され、 $ZT=0.42$  という値が報告されている<sup>6</sup>。しかしドーピングに用いる PSS の酸性により吸湿に弱く、また熱安定性にも乏しいことから実用にはなお多くの課題がある。また、実用化には n 型を示す安定な材料を開発する必要があるといった大きな課題も残っている。これらの問題を解決する方法として極めて高い電気伝導度 ( $\sigma$ ) を持ち、化学的にも熱的にも安定で、ドーピングにより n 型半導体に変換することも可能である SWNT (single-walled carbon nanotube) の利用に注目が集まっている<sup>7</sup>。ただし SWNT は高い熱伝導率を持つため熱伝導度を抑える工夫が必要である。高い電気伝導度は維持しつつ、熱伝導性を抑え更に高い加工性を付与する工夫としてポリマー (ゴムも含む) との複合化が考えられる。しかしながら SWNT は強い束状構造 (バンドル) を形成しているために、効率よく導電性を確保するためには、バンドルを解いて SWNT を樹脂中に均一に分散する必要がある。

当研究室では、硬化性樹脂である R712 (2, 2'-methylenebis [p-phenylene poly (oxyethylene) oxy] diethyldiacrylate) が SWNT を高度に分散し、重合することでフィルム (SWNT/R712 フィルム) が作製できることを報告した<sup>8</sup>。また、は R712 への SWNT 添加で電気伝導性は効率的に向上するのに対し、一方でフォノンの拡散を抑制できるため熱伝導を抑えられることを示し、熱電材料への可能性を報告している<sup>9</sup>。この手法の重要なメリットは溶媒フリーのため、溶媒除去課程における SWNT 再凝集の問題がないことである。そこで本研究では、R712 分散 SWNT の熱電変換材料への展開を検討する。硬化前の R712 分散 SWNT は流動性があるため優れた加工性があるというメリットが持っている。本実験では、まず攪拌方法や用いる SWNT の選択を工夫することでより電気伝導性が高い

SWNT/R712フィルムを作製する。次に、nドーピングしたSWNTを用いてn型SWNT/R712フィルムの作製をすることでp型SWNT/R712と複合化したp-n接合型SWNT/R712フィルムの作製を目指す。最終的には優れた加工性を生かして印刷によるSWNT/R712熱電変換素子の作製を目的とする。

## 2. 結果と考察

### 2-1. SWNT 分散方法・分散時間の最適化

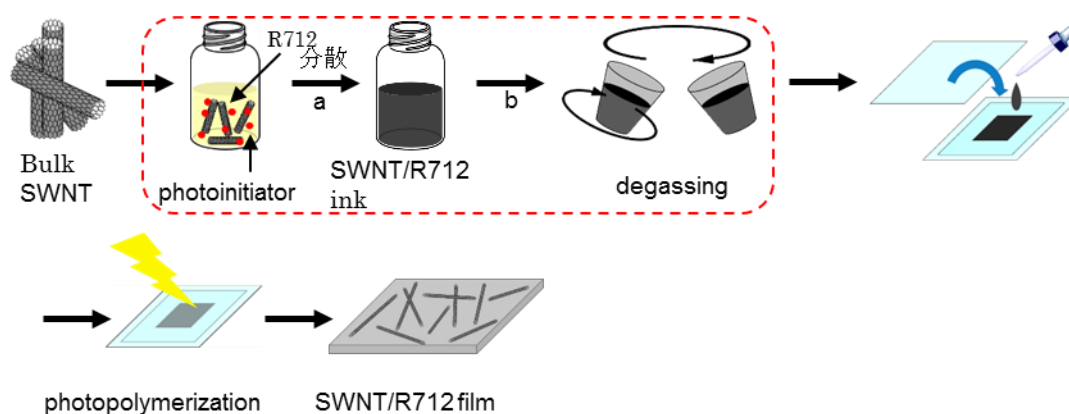


Fig. 1. SWNT/R712 フィルムの作製スキーム

これまで、樹脂モノマーとSWNTとの混合においてはバス型超音波照射装置による切断力を利用し分散を行っていた<sup>9</sup>。将来的なスケールアップを考慮に入れ、さらに効率が良く、大量調整可能な混合法の探索から行った。攪拌方法として、ビーズミル法、チップ式超音波法（トミー精工）、乳鉢攪拌法、攪拌羽根式ホモジナイザー法（VIOLAMO Tube Drive: Fig. 2）の4通りについて検証した。



Fig. 2 攪拌羽式ホモジナイザーの写真

実験はR712 (10.0 g) にSWNT (10.0 mg) を入れ、それぞれの方法で29分間攪拌を行った。光重合開始剤(IRGACURE 819)をモノマーの1 wt%となるよう添加し、さらに8分間攪拌を継続した。攪拌により混入した気泡を除去するために、泡除去用の自転・公転式攪拌機 (AR-100 CONDITIONING MIXER) による攪拌を10分間行った後、ペースト状の複合体を1 cm×1 cmの窓を開けたPETフィルムをモールドとし、2枚のPETに挟み込む形で流し込んだ (Fig. 1)。UV照射 (365 nm, 4 min) の後、得られたフィルムの表面抵抗率を測定することで、分散状態を評価した。その結果、攪拌羽根式ホモジナイザー（以下ホモジナイザー, Fig. 2）を用いた場合において $1.7\sim 3.4 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$ と、最も低い表面抵抗率が得られたことから、最も効率の良い攪拌法であると結論付けた。

次にホモジナイザーによる攪拌時間の最適化を行った。同様の方法で攪拌時間を 29 min, 58 min と時間を変化させて実験を行ったところ、29 min では  $1.7\sim 3.4 \times 10^4 \Omega/\text{sq.}$ 、58 min では  $1.0\sim 2.0 \times 10^4 \Omega/\text{sq.}$  と、29 min で十分であることが分かった。最後に、ホモジナイザーによる攪拌速度の影響を検証した。攪拌速度を 4000 rpm および装置設定上の上限である 6000 rpm (3 min)+4000 rpm (27 min) で攪拌を行った。その結果、上限である 6000 rpm+4000 rpm において最も小さい表面抵抗値を示した。この条件で作成されたフィルムの表面抵抗値は  $6.045 \times 10^3 \Omega/\text{sq.}$  であった。以上の検証から、チューブホモジナイザー (6000 rpm, 3 min+4000 rpm, 27 min) を最適条件とした。

## 2.2 SWNT の最適化と熱電性能評価

SWNT と一口に言っても、製造方法、製造メーカーによりその結晶化度、炭素純度、直線性等がそれぞれ異なる。そこで、大量合成が可能で入手が容易な合成法の異なる 2 種類の SWNT (HiPco 法 SWNT、eDIPS 法 SWNT) の比較を行った。さらに比較として多層カーボンナノチューブ (MWNT) として気相流動法 MWNT を比較とした。最適化した条件で 3 種類の CNT を用いて CNT/R712 フィルム (0.1 wt% と 0.5 wt%) のフィルム作製を行い (Fig. 3)、電気伝導率、熱伝導率とゼーベック係数を評価した。

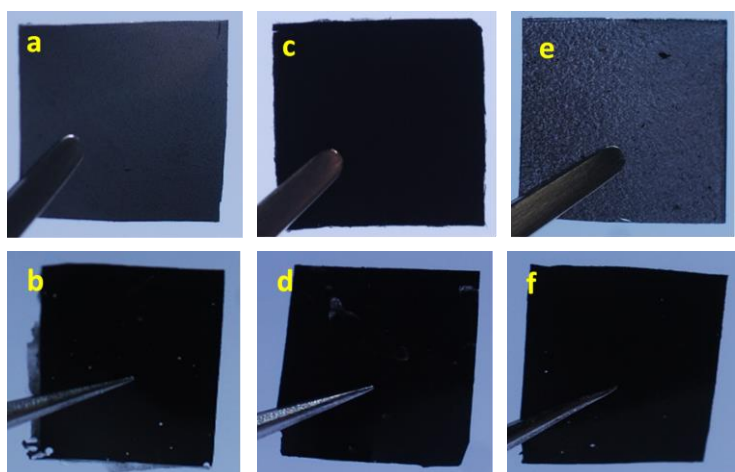


Fig. 3 (a,b) HiPco/R712, (c,d) eDIPS/R712 (e,f) MWNT/R712 フィルムの写真。それぞれ、

Fig. 3 の写真 a, c, e により、同じ分散方法で同じ CNT の重量比のフィルムのうち eDIPS/R712 フィルム Fig. 3c は最も黒いことから目視から良好な分散性が示唆された。Fig. 4 に 0.5 wt% の HiPco/R712 フィルム、eDIPS/R712 フィルム、MWNT/R712 フィルムの電気伝導率およびゼーベック係数の結果をまとめた。Fig. 4 A の結果から、実際に eDIPS/SWNT の電気伝導率が一番高いことが分かる。HiPco 法の SWNT と比較し、eDIPS SWNT は平均長さが長く、導電ネットワーク形成のための接点が少なく済んでいるためだと考えられる。MWNT より SWNT の電気伝導率が高いのは同じ量では SWNT の方が本数が多いため、よ

り有利にネットワークを形成できたためだと考えられる。

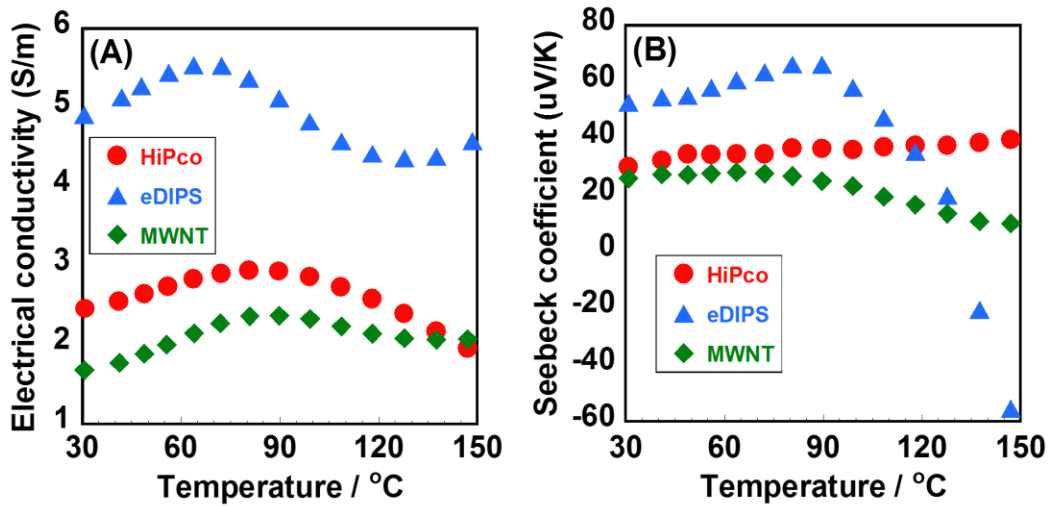


Fig. 4 0.5 wt% の HiPco/R712 film (Red), eDIPS/R712 film (blue) MWNT/R712 film (green) の(A)電気伝導度と(B)ゼーベック係数

興味深いことに eDIPS /R712 フィルムのゼーベック係数は 130 °C 以降負の値を示した (Fig. 4B)。これはフィルムが p 型から n 型になったことを示している。大気中に暴露せず、そのまま室温から再測定を行った結果、n 型の性質は維持された。SWNT は本来 n 型を示す性質が報告されているため<sup>10</sup>、本結果は結晶化度の高い良質な SWNT を用いた結果を反映していると言える。本手法が欠陥を与えない優れた方法であることを示唆していると言えよう。

次に DSC により比熱を算出し、フィルム密度と熱拡散率を測定し、式 1 から熱伝導率を計算した。その結果を表 1 にまとめた。

$$K=C_p \rho a^2 \quad (\text{式 1})$$

表 1. The density and thermal conductivity of CNT/R12 films

	HiPco/R712	eDIPS/R712	MWNT/R712
比熱 (J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	1.669	1.609	1.730
熱拡散率の平均 (×10 <sup>-7</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	1.427	1.810	1.413
密度 (g cm <sup>-3</sup> )	1.037	1.031	1.132
熱伝導率 (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0.247	0.300	0.277

最後に、上記で測定したゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率から式 (2) より 30 °C (303K) における性能指数 ZT を算出した (表 2)。

$$ZT = (\sigma S^2/\kappa) \cdot T \quad (\text{式 2})$$

表 2. The electrical conductivity ( $\sigma$ ), Seebeck coefficient ( $S$ ), power factor ( $\sigma S^2$ ) and ZT value of CNT/R712 films at 303 K.

	HiPco/R712	eDIPS/R712	MWNT/R712
$\sigma$ (S m <sup>-1</sup> )	2.459	4.902	1.683
$S$ ( $\mu$ V K <sup>-1</sup> )	30.10	52.57	25.90
$\sigma S^2$ (nW m <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup> )	2.22	13.50	1.13
ZT ( $\times 10^{-6}$ )	<b>2.699</b>	<b>13.64</b>	<b>1.236</b>

eDIPS/R712 が最も高い ZT 値を示したことから、長尺 SWNT が最も熱電変換樹脂として優れている SWNT であると言える。これまで報告されている SWNT のみを用いたバッキーペーパーと比較し ZT が 4 桁程度小さいことから、さらなる向上の工夫が必要である。R712 を母材とすることで電気伝導度が極端に低下してしまったことが原因である。R712 の複合化方法をバッキーペーパー作成後にする等の工夫が必要であろう。最終的には R712 は封止材としての役割を探索していく。この結果は CNT 系熱電変換フィルムの封止にゴム材料が有望である可能性を示唆する結果である。

#### 謝辞

本研究は、江野科学振興財団の助成を受けて行われた。

#### 参考文献

- <sup>1</sup> 梶川武信監修：熱電変換技術ハンドブック、エヌ・ティー・エス (2008)
- <sup>2</sup> 戸嶋直樹：化学, 67 (6), 37 (2012)
- <sup>3</sup> 戸嶋直樹：熱電材料と製造プロセス技術、梶川武信、河本邦仁監修：サイエンス&テクノロジー、69~84 (2012)
- <sup>4</sup> M. Scholdt, H. Do, H. Boettner, *J. Elec. Mater.*, **39**, 1589-1592 (2010)
- <sup>5</sup> C. Liu, B. Lu, J. Yan, P. Chen, *Synthetic Met.*, **160**, 2481-2485 (2010) .
- <sup>6</sup> G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, K. P. Pipe, *Nat. mater.*, **12** (2013)
- <sup>7</sup> Zhao, W., Tan, H.T., Tan, L.P., Fan, S., Hng, H.H., Boey, Y.C.F., Beloborodov, I., Yan, Q. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **6:7**, 4940-4946 (2014)
- <sup>8</sup> T. Fujigaya, S. Haraguchi, T. Fukumaru, and N. Nakashima, *Adv. Mater.*, **20**, 2151-2155 (2008).
- <sup>9</sup> T. Fujigaya, T. Fukumaru, and N. Nakashima, *Synthetic Metals*, **159**, 827-830 (2009)
- <sup>10</sup> K. Bradley, S. Jhi, P. G. Collins, J. Hone, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl, *Phys. Rev. Lett.* **85** : **20**, 4361-4364 (2000).